

**РАХМАНОВА Оксана Рашитовна**

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КЛАСТЕРОВ ВОДЫ С  
ПАРНИКОВЫМИ ГАЗАМИ**

01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург 2009

Работа выполнена в лаборатории физики и экологии Института промышленной экологии УрО РАН

Научный руководитель – доктор физико-математических наук  
**Галашев Александр Евгеньевич**

Официальные оппоненты – доктор физико-математических наук  
**Попель Петр Станиславович**

кандидат физико-математических наук  
**Болтачев Грэй Шамилевич**

Ведущая организация – ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет – УПИ имени первого президента России Б.Н. Ельцина»

Защита состоится 08 октября 2009 г. в 15.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.286.01 по защите докторских и кандидатских диссертаций при ГОУ ВПО «Уральский государственный университет им. А.М. Горького» по адресу: 620000, г. Екатеринбург, проспект Ленина, 51, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ГОУ ВПО «Уральский государственный университет им. А.М. Горького»

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 2009 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
д.ф.-м.н., с.н.с.

Кудреватых Н.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность исследования**

Молекулы парниковых газов – это молекулы, которые поглощают излучение земной поверхности, создаваемое тепловым эффектом падающего солнечного излучения. Их абсорбционные характеристики позволяют им действовать на удержание тепла в атмосфере так, чтобы глобальная средняя температура атмосферы обеспечивала приемлемые условия для жизни. К основным парниковым газам относятся вода, диоксид углерода, метан, закись азота и озон.

Атмосферная влага может находиться в дисперсном состоянии, т.е. в виде кластеров и мелких капелек, где молекулы связываются водородной связью. За счет развитой поверхности и наличия большого числа оборванных водородных связей ультрадисперсная водная система способна поглощать различные легкие компоненты атмосферы, в том числе электрически нейтральные молекулы некоторых парниковых газов. Кластеры подвержены воздействию теплового излучения Земли. До настоящего времени не было исследовано соотношение между количеством энергии теплового излучения, поглощаемой кластерами, и количеством энергии, поглощаемой молекулами парниковых газов, составляющих эти кластеры. Не установлен механизм процессов взаимодействия кластеров воды с молекулами парниковых газов, таких как  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{NO}$ .

### **Цель работы**

Цель настоящей работы – на основе результатов компьютерного моделирования получить термодинамические и структурные характеристики кластерных систем, образованных водяным паром и газами  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$ . Рассчитать инфракрасные спектры поглощения и испускания для этих систем, изучить движения молекул в кластерах.

### **Научная новизна**

- Методом молекулярной динамики с использованием TIP4P потенциала и четырехцентровой модели молекулы воды исследованы устойчивость,

структура и диэлектрические свойства кластеров воды, содержащих от 50 до 90 молекул.

- Получены данные о термической, механической и концентрационной устойчивости гетерокластеров, образованных молекулами воды и парниковыми газами CO, NO, CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O размером, не превышающим 30 молекул.
- Рассчитаны ИК-спектры поглощения ультрадисперсных водных систем, абсорбировавших молекулы CO, NO, CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O.
- Получены частотные спектры мощности испускания ИК-излучения кластерами воды, присоединившими молекулы парниковых газов.

### **Практическая значимость**

1. В настоящее время скорость увеличения глобальной температуры Земли и скорость повышения концентрации парниковых газов более чем на порядок превосходят соответствующие характеристики всех ранних периодов потепления. Кластеризация водяного пара в атмосфере является фактором, оказывающим влияние на установление теплового баланса атмосферы Земли.
2. Показана способность атмосферной влаги поглощать монооксиды углерода и азота, диоксид углерода и закись азота. Несмотря на низкую растворимость монооксидов углерода, азота, а также закиси азота, кластеры воды, содержащие 20 молекул, способны абсорбировать до 10 молекул CO, NO или N<sub>2</sub>O.
3. Определены пределы концентрационной устойчивости кластеров воды, абсорбирующих молекулы CO, NO, CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O. На основе рассчитанных частотных зависимостей мнимой части диэлектрической проницаемости и коэффициента абсорбции установлены частоты, при которых происходит интенсификация процесса захвата молекул газообразных оксидов углерода и азота кластерами воды.
4. Присутствие в ультрадисперсной водной системе оксидов углерода и азота даже в небольшом количестве обнаруживается по ее ИК-спектру поглощения. Рассчитанные ИК-спектры дисперсных систем можно использовать для теоретического анализа теплового баланса в атмосферах планет.

### **Защищаемые положения**

- Метод расчета ИК-спектров поглощения и испускания дисперсными водными системами, абсорбировавшими молекулы CO, NO, CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O.
- Кластеры воды размером до 20 молекул способны абсорбировать большое число молекул парниковых газов: CO, NO, CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O.
- Рост кластеров за счет присоединения полярных молекул H<sub>2</sub>O, CO, NO и N<sub>2</sub>O приводит к увеличению интегральной интенсивности поглощения ИК-излучения, тогда как абсорбция неполярных молекул (CO<sub>2</sub>) не дает усиления интенсивности этого спектра.
- Увеличение степени окисления газообразных углерода и азота в исследуемых окислах, захваченных кластерами воды, связано с увеличением мощности испускания кластеров.

### **Достоверность**

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием апробированных потенциалов атом-атомного взаимодействия, выбором надежного алгоритма совместного решения трансляционных уравнений движения и уравнений для вращения молекул, сравнением получаемых термодинамических, структурных и диэлектрических свойств кластерных систем с существующими экспериментальными данными для объемной жидкой воды и с соответствующими свойствами газовых фаз, а также сопоставлением полученных расчетных характеристик с данными компьютерных расчетов, выполненных другими авторами.

### **Апробация работы**

Результаты работы были представлены на The Third International Conference Ecological Chemistry 2005, Chisinau, Republic of Moldova, 20-21 May 2005; 11-ой Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ, Санкт-Петербург, 4–7 октября 2005; XIII Joint International Symposium «Atmospheric and Ocean Optics. Atmospheric physics», Tomsk, 2–7 July 2006; 1-st European Chemistry Congress, Budapest, Hungary, 27–31 August 2006; XIV International Symposium «Atmospheric and Ocean Optics. Atmospheric physics», Bury-

atiya, Russia, 24-29 June 2007; 41<sup>st</sup> IUPAC World Chemistry Congress, Torino, Italy, 5–11 August 2007; XII Международная конференция молодых ученых «Состав атмосферы. Атмосферное электричество. Климатические процессы», Борок, Ярославская область, 19–23 мая 2008; XV Joint International Symposium «Atmospheric and Ocean Optics. Atmospheric physics», Krasnoyarsk, 22–28 June 2008; Global Conference on Global Warming 2008, Istanbul, Turkey, 6–10 July 2008.

### **Личный вклад автора**

Вошедшие в диссертацию результаты получены автором совместно с научным руководителем А.Е. Галашевым. Рахманова О.Р. самостоятельно провела компьютерные эксперименты по моделированию процесса абсорбции кластерами воды молекул монооксидов углерода и азота, диоксида углерода и закиси азота, выполнила обработку и анализ расчетных данных, участвовала в подготовке публикаций.

### **Структура диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка использованных литературных источников. Объем работы – 178 страниц, включая 97 рисунков, 5 таблиц и список литературы, содержащий 149 источников.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** показана актуальность изучаемой проблемы, сформулирована цель проведенного исследования, перечислены его основные этапы. Выделены научная новизна работы и ее практическая значимость.

**В первой главе** обсуждаются вопросы, связанные с принципами описания и моделирования атмосферы, рассмотрены основные молекулы парниковых газов и их функция в атмосфере, показано развитие моделей молекулы воды, широко используемых в компьютерном эксперименте и обосновывается выбор модели для настоящих исследований, рассмотрены теоретические и экспери-

ментальные методы исследования кластеров воды и их взаимодействия с молекулами примеси, показана эволюция изучения диэлектрических и динамических свойств водных кластеров в компьютерном эксперименте.

**Во второй главе** описываются межатомные взаимодействия, методика проведения молекулярно-динамических расчетов и формирования ультрадисперсных систем из кластеров. Рассматривается метод расчета спектральных характеристик и ИК-спектров, метод статистической геометрии, расчета свободной энергии, а также приводятся термодинамические свойства и критерии устойчивости кластеров.

Полная энергия взаимодействия системы, сформированной молекулами воды и примеси, записывается в виде

$$U_{tot} = U_{pair} + U_{pol}. \quad (1)$$

В случае взаимодействия вода-вода парно-аддитивная часть потенциала представляется суммой леннард-джонсовских и кулоновских взаимодействий

$$U_{pair} = \sum_i \sum_j \left( 4\epsilon_{LD} \left[ \left( \frac{\sigma_{LD}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{LD}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right). \quad (2)$$

Здесь  $r_{ij}$  – расстояние между точками  $i$  и  $j$ ,  $q$  – заряд,  $\sigma_{LD}$  и  $\epsilon_{LD}$  – параметры потенциала Леннарда-Джонса. А взаимодействия примесь–вода и примесь–примесь описываются через сумму отталкивающего, дисперсионного и кулоновского вкладов

$$U_{pair} = \sum_{j>i} (b_i b_j \exp[-(c_i + c_j)r_{ij}] - a_i a_j r_{ij}^{-6} + q_i q_j r_{ij}^{-1}), \quad (3)$$

где  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $c_i$  – индивидуальные параметры химического элемента.

Неаддитивная поляризационная энергия определяется как

$$U_{pol} = -\frac{1}{2} \sum_i \mathbf{d}_i \mathbf{E}_i^0, \quad (4)$$

где  $E_i^0$  – напряженность электрического поля в точке  $i$ , произведенная находящимися в системе фиксированными зарядами,  $d_i$  представляет собой индуцированный дипольный момент атома, находящегося в точке  $i$ .

Структура кластеров, формирующихся на основе молекул воды, была исследована с помощью многогранников Вороного (МВ). Построение МВ вокруг заданного центра основано на выделении пространства, все точки которого находятся ближе к рассматриваемому центру, чем к центрам масс других молекул. МВ строятся путем отсечения плоскостями части пространства, относимого к «территории» молекулы. Плоскости проводятся перпендикулярно отрезкам, соединяющим выделенный центр с центрами других молекул, находящихся в окрестности избранной молекулы. Путем исключения мелких ребер и граней МВ были получены упрощенные многогранники. Такая процедура позволяет перейти от описания мгновенных структур к отражению усредненной структуры. Центрами МВ служили центры масс молекул, принадлежащих внутренней части кластера, отдельно эмпирически устанавливаемой для кластера каждого размера. Важной безразмерной характеристикой МВ является несферичность, которая характеризует отклонение структуры исследуемой системы от идеальной, такой как совершенный кристалл. Несферичность определяется выражением

$$\eta = \frac{S^3}{36\pi V^2}, \quad (5)$$

где  $S$  - площадь поверхности многогранника,  $V$  - его объем.

Анализ устойчивости кластеров проводился на основе расчета изобарной теплоемкости  $c_p$ , изотермической сжимаемости  $\beta_T$  и химического потенциала  $\mu = (\partial \Delta G / \partial n)_{V,T}$ , где  $\Delta G$  – избыточная по отношению к идеальному газу свободная энергия,  $n$  – число молекул воды в кластере. Использовали термический

$$T/c_p > 0 \quad (6)$$



и механический критерии устойчивости кластеров

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{\beta_T V} > 0, \quad (7)$$

а также критерий, характеризующий устойчивость кластеров по отношению к абсорбции молекул

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_{V,T} > 0. \quad (8)$$

Устойчивость кластера по отношению к изменениям электрического поля задается неравенством

$$4\pi/(\varepsilon''\omega_\varepsilon) > 0, \quad (9)$$

где  $\varepsilon''$  – мнимая часть диэлектрической проницаемости,  $\omega_\varepsilon$  – частота, отвечающая главному максимуму функции  $\varepsilon''(\omega)$ .

Из исследуемых кластеров были сформированы ультрадисперсные системы. Предполагалось, что кластер, содержащий  $i$  молекул примеси и  $n$  молекул воды, имеет статистический вес

$$W_{ni} = \frac{N_{ni}}{N_\Sigma} \quad (10)$$

Здесь  $N_{ni}$  – число кластеров с  $i$  молекулами примеси и  $n$  молекулами воды в 1 см<sup>3</sup>.

$$N_\Sigma = \sum_{n=10}^{20} N_{ni} \text{ или } = \sum_{i=1}^{10} N_{ni}, \quad N_{ni} = \frac{2\omega^4}{3\pi c^4} \frac{(\sqrt{\varepsilon}-1)^2}{\alpha} \left(1 - \frac{3}{16\pi}\right), \quad (11)$$

где  $c$  – скорость света,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды,  $\omega$  – частота падающей волны. Среднее значение концентрации каждого типа кластеров в исследуемых системах на 12–13 порядков меньше числа Лошмидта. Расчет

всех спектральных характеристик проводился с учетом принятых статистических весов  $W_{ni}$ .

Полный дипольный момент  $\mathbf{M}$  кластера задавался в виде

$$\mathbf{M}(t) = Z_+ \sum_{i=1}^{N_+} \mathbf{r}_i(t) + Z_- \sum_{j=1}^{N_-} \mathbf{r}_j(t) , \quad (12)$$

где  $\mathbf{r}_i(t)$  – вектор, указывающий местоположение атома  $i$  в момент времени  $t$ ,  $Z_+$ ,  $Z_-$  – положительный и отрицательный электрические заряды,  $N_+$ ,  $N_-$  – число положительно и отрицательно заряженных атомов в кластере.

Статическая диэлектрическая постоянная  $\varepsilon_0$  была рассчитана через флуктуации полного дипольного момента  $\mathbf{M}$

$$\varepsilon_0 - 1 = \frac{4\pi}{3VkT} \left[ \langle \mathbf{M}^2 \rangle - \langle \mathbf{M} \rangle^2 \right] . \quad (13)$$

Для определения диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(\omega)$  использовалось уравнение

$$\frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon_0 - 1} = - \int_0^\infty \exp(-i\omega t) \frac{dF}{dt} dt = 1 - i\omega \int_0^\infty \exp(-i\omega t) F(t) dt , \quad (14)$$

где функция  $F(t)$  представляет нормированную автокорреляционную функцию полного дипольного момента кластера

$$F(t) = \frac{\langle \mathbf{M}(t) \cdot \mathbf{M}(0) \rangle}{\langle \mathbf{M}^2 \rangle} . \quad (15)$$

Диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon(\omega)$  представлялась комплексной величиной  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$ .

ИК абсорбционный сигнал определялся соотношением

$$\sigma(\omega) = \left( \frac{2}{\varepsilon_0 c \hbar n} \right) \omega \tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \text{Re} \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \langle \mathbf{M}(t) \mathbf{M}(0) \rangle , \quad (16)$$

где  $\hbar = h/2\pi$ ,  $h$  - постоянная Планка,  $n$  - не зависящий от частоты  $\omega$  коэффициент преломления.

Коэффициент поглощения  $\alpha$  представлялся через мнимую часть частотно зависимой диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(\omega)$  в форме

$$\alpha(\omega) = 2 \frac{\omega}{c} \text{Im}[\varepsilon(\omega)^{1/2}]. \quad (17)$$

Частотная дисперсия диэлектрической проницаемости определяет частотную зависимость диэлектрических потерь  $P(\omega)$  выражением

$$P = \frac{\varepsilon'' \langle E^2 \rangle \omega}{4\pi}, \quad (18)$$

где  $\langle E^2 \rangle$  – среднее значение квадрата напряженности электрического поля,  $\omega$  – частота испускаемой электромагнитной волны.

Расчеты выполнялись в несколько этапов. Первоначально проводился молекулярно-динамический расчет длительностью 20 пс для кластеров  $(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $2 \leq n \leq 20$  с  $\Delta n = 1$  и  $10 \leq n \leq 90$  с  $\Delta n = 5$ ). Конфигурации кластеров воды, содержащих 10 или 20 молекул, относящиеся к моменту времени 20 пс, в последующем использовались в качестве исходных конфигураций для моделирования гетерокластеров. Присоединяемые молекулы CO, NO, CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O размещались на расстоянии 0.6 нм от кластера воды. Линейные молекулы примеси направлялись вдоль луча, соединяющего центр масс кластера  $(\text{H}_2\text{O})_n$  с центром масс этих молекул. В качестве лучей использовались оси декартовой системы координат, центр которой совмещался с центром масс кластера. Исследуемые кластеры имели температуру 233 К. Все рассматриваемые взаимодействия обрезались на расстоянии 0.9 нм.

**В третьей главе** приведены результаты исследования устойчивости, структуры и диэлектрических свойств кластеров чистой воды, содержащих от 2 до 90 молекул. На рис. 1, где показаны конфигурации кластеров  $(\text{H}_2\text{O})_{20}$  и  $(\text{H}_2\text{O})_{90}$ , относящиеся к моменту времени 20 пс, видно, что в обоих агрегатах

плотность молекул в центре оказывается выше, чем на периферии. Однако в случае кластера  $(\text{H}_2\text{O})_{20}$  несколько молекул пытаются покинуть его, а в кластере  $(\text{H}_2\text{O})_{90}$  тенденции к испарению молекул не наблюдается, его форма близка к сферической. Структура обоих кластеров нерегулярна.

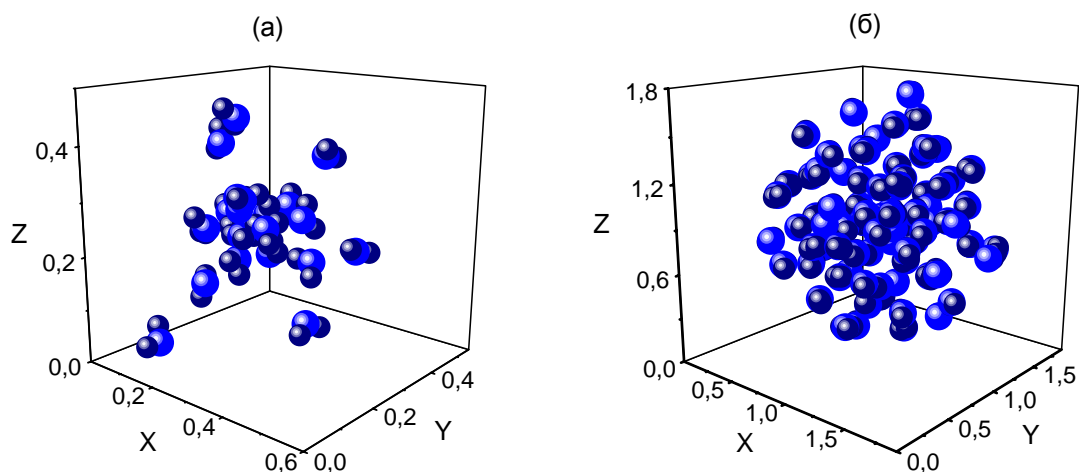


Рис. 1. Конфигурации кластеров: (а) –  $(\text{H}_2\text{O})_{20}$  и (б) –  $(\text{H}_2\text{O})_{90}$ , соответствующие моменту времени 20 пс. Координаты представлены в нм.

Термическая устойчивость кластеров воды падает по мере добавления молекул, а механическая, наоборот, возрастает. Согласно критерию концентрационной устойчивости, кластеры воды устойчивы к присоединению новых молекул при  $n \geq 15$ . Структурный анализ водных агрегатов с помощью МВ показывает, что структура кластеров воды может быть выражена упаковкой тетраэдров не более чем на 10%. Коэффициент поглощения  $\alpha(\omega)$  ИК-излучения увеличивается при переходе от системы маленьких кластеров ( $2 \leq n \leq 20$ ) к системе, составленной из больших агрегатов ( $20 \leq n \leq 90$ ), а мощность рассеяния падающего ИК-излучения, наоборот, существенно снижается при переходе от маленьких к большим кластерам. При этом быстрее всего энергия рассеивается кластером, состоящим из 20 молекул воды.

**Четвертая и пятая главы** посвящены исследованию свойств кластеров воды, абсорбировавших молекулы парниковых газов  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$ . На

рис. 2 показаны конечные конфигурации кластеров, содержащих по 10 молекул воды и 10 молекул  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$ . Молекулы  $\text{N}_2\text{O}$  располагаются равномерно относительно водного ядра, при этом часть из них уходит вглубь кластера, а часть остается на поверхности. А молекулы  $\text{CO}_2$  полностью перемешиваются с молекулами воды, проявляя тем самым хорошую растворимость диоксида углерода в воде. В случае абсорбции молекул  $\text{CO}$  и  $\text{NO}$ , большинство из них принадлежит поверхности кластера.

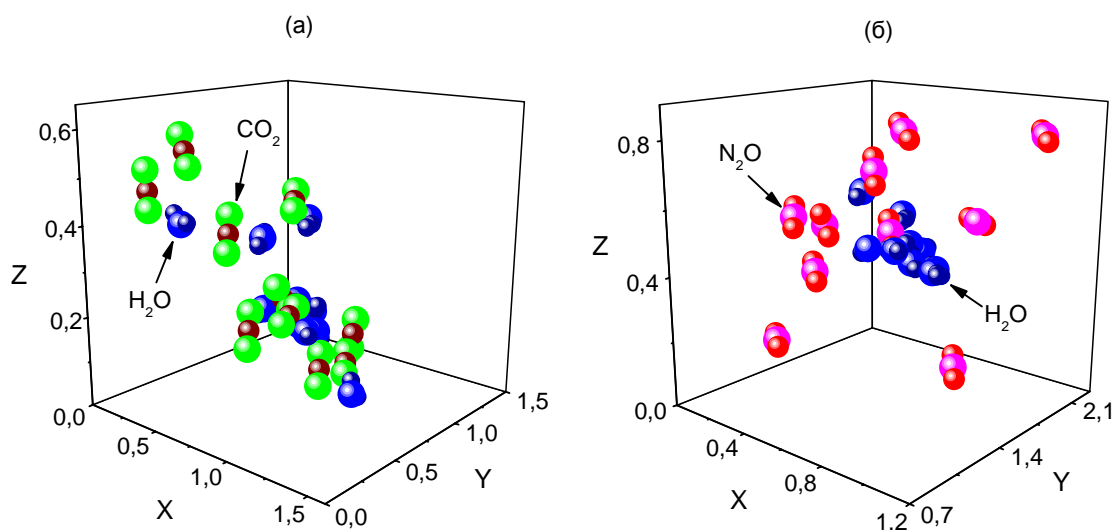


Рис. 2. Конфигурации кластеров  $(\text{CO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_{10}$  (а) и  $(\text{N}_2\text{O})_{10}(\text{H}_2\text{O})_{10}$  (б), соответствующие моменту времени 20 пс. Координаты молекул представлены в нм.

Критерий устойчивости по отношению к числу присоединяемых молекул (8) показывает, что кластер воды устойчив при абсорбции до 10 молекул  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$  (рис. 3). Согласно термическому критерию устойчивости агрегаты, абсорбировавшие молекулы  $\text{NO}$ , оказываются более устойчивыми к температурным возмущениям, чем кластеры, поглотившие молекулы  $\text{CO}$  (рис. 4а). Соотношение между коэффициентами  $(V\beta_T)^{-1}$ , характеризующими механическую устойчивость систем с молекулами  $\text{CO}$  и  $\text{NO}$ , противоположное (рис. 4б). Коэффициент механической устойчивости у кластеров  $(\text{CO})_i(\text{H}_2\text{O})_{20}$  выше, чем у агрегатов  $(\text{NO})_i(\text{H}_2\text{O})_{20}$ . В обоих случаях наиболее высокие значения  $(V\beta_T)^{-1}$  имеют

гетерокластеры, содержащие только одну молекулу примеси. В целом зависимость  $(V\beta_T)^{-1}(i)$  проявляет спадающий характер. Значения коэффициента  $(V\beta_T)^{-1}$  для кластеров значительно ниже коэффициента  $(V\beta_T)^{-1}$  для жидкой воды при  $T = 233$  К.

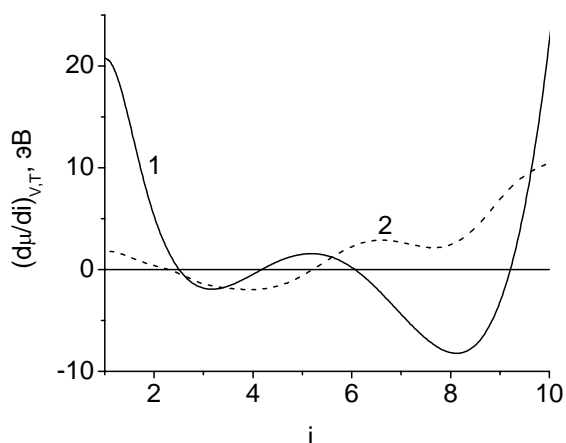


Рис. 3. Зависимости термодинамического коэффициента устойчивости от числа молекул примеси в кластерах: 1 –  $(\text{CO}_2)_i(\text{H}_2\text{O})_{10}$ , 2 –  $(\text{N}_2\text{O})_i(\text{H}_2\text{O})_{10}$ .

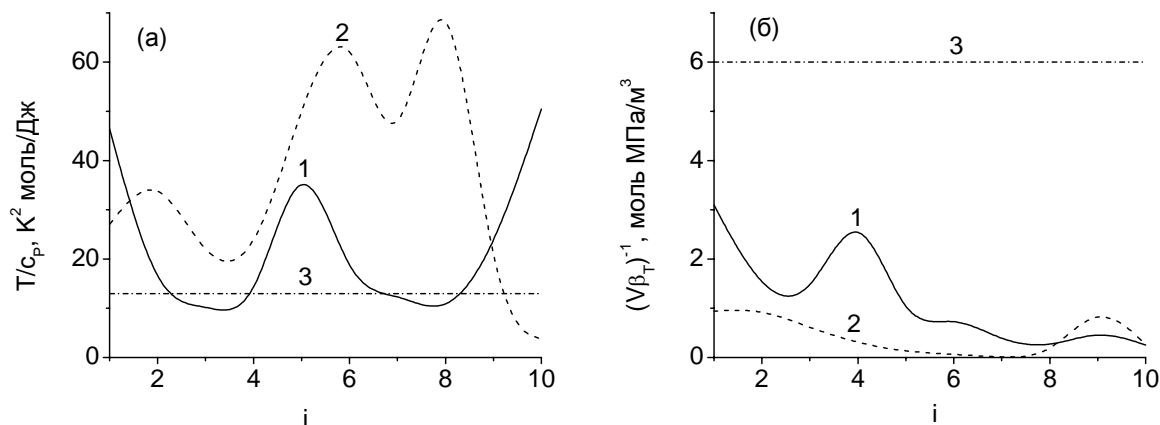


Рис. 4. Термический (а) и механический (б) коэффициенты устойчивости кластеров: 1 –  $(\text{CO})_i(\text{H}_2\text{O})_{20}$ , 2 –  $(\text{NO})_i(\text{H}_2\text{O})_{20}$ , 3 – жидкая вода, эксперимент,  $T = 233$  К.

Значение коэффициента несферичности  $\eta$  МВ для кластеров чистой воды, как правило, уменьшается с ростом размера агрегата (рис. 5а). Величины  $\eta$  для

гетерокластеров, в которых содержится по одной молекуле  $\text{CO}_2$  или  $\text{N}_2\text{O}$  и растущих за счет присоединения молекул воды, оказываются значительно выше. В диапазоне  $17 \leq n \leq 20$  для всех трех систем коэффициент  $\eta$  попадает в интервал значений, определяемый ячейками Вигнера-Зейтца гексагонального льда и идеального тетраэдра, т.е. здесь агрегаты оказываются наиболее сферичными.

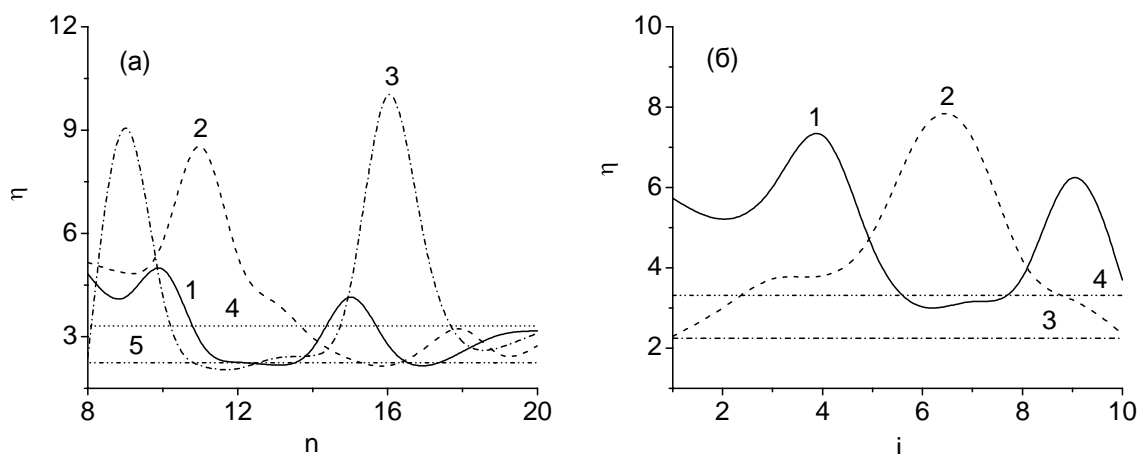


Рис. 5. Зависимость коэффициента несферичности для МВ от числа  $n$  (а) молекул воды в кластерах: 1 –  $(\text{H}_2\text{O})_n$ , 2 –  $\text{CO}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ , 3 –  $\text{N}_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n$  и от числа  $i$  (б) молекул примеси в кластерах: 1 –  $(\text{CO}_2)_i(\text{H}_2\text{O})_{10}$ , 2 –  $(\text{N}_2\text{O})_i(\text{H}_2\text{O})_{10}$ ; кривые 4, 5 (а) и 3, 4 (б) - коэффициенты  $\eta$  для идеального тетраэдра и для ячейки Вигнера-Зейтца гексагонального льда.

Другими словами, рост кластеров способствует усилению тетраэдричности их упаковки. Функция несферичности водных кластеров, абсорбировавших до 10 молекул  $\text{CO}_2$ , проявляет колебательный характер (рис. 5б). Только в узких интервалах значений  $i$  коэффициент несферичности МВ для исследуемых агрегатов попадает в область, ограниченную значениями величины  $\eta$  для идеального тетраэдра и ячейки Вигнера-Зейтца гексагонального льда. Во всех остальных случаях несферичность МВ для кластеров выше, чем для идеальных многогранников.

На рис. 6 изображена зависимость действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости от частоты для систем гетерокластеров.

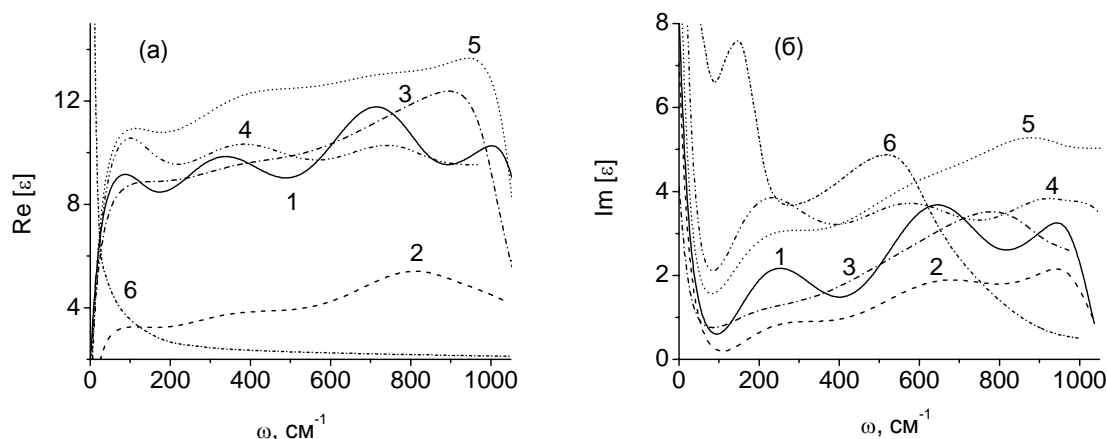


Рис. 6. Действительная (а) и мнимая (б) части диэлектрической проницаемости дисперсных систем: 1 –  $(\text{H}_2\text{O})_n$ , 2 –  $(\text{CO})_i(\text{H}_2\text{O})_{20}$ , 3 –  $(\text{NO})_i(\text{H}_2\text{O})_{20}$ , 4 –  $(\text{CO}_2)_i(\text{H}_2\text{O})_{10}$ , 5 –  $(\text{N}_2\text{O})_i(\text{H}_2\text{O})_{10}$ , 6 – эксперимент для жидкой воды.

Абсорбция молекул CO приводит к более низким значениям величины  $\epsilon'$ . В случае поглощения молекул NO и CO<sub>2</sub>, интенсивности  $\epsilon'(\omega)$  гетерокластеров оказываются сопоставимыми с интенсивностью соответствующей зависимости для монодисперсной системы кластеров чистой воды. А в случае присоединения молекул N<sub>2</sub>O  $\epsilon'(\omega)$  значительно возрастает. Аналогичное соотношение интенсивностей наблюдается и для мнимой части диэлектрической проницаемости. Действительная часть диэлектрической проницаемости жидкой воды быстро уменьшается с ростом частоты и становится меньше значений  $\epsilon'$  для исследуемых систем при  $\omega = 120 \text{ см}^{-1}$ . Мнимая часть диэлектрической проницаемости жидкой воды также затухает с увеличением частоты, но принимает значения, меньшие, чем  $\epsilon''$  исследуемых систем только при  $\omega > 745 \text{ см}^{-1}$ .

Спектр  $\sigma(\omega)$  теплового излучения Земли вместе с экспериментальными спектрами поглощения ИК-излучения жидкой воды и газообразных CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O показаны на рис. 7а. Спектр для воды перекрывает практически весь частотный диапазон излучения Земли и показывает наибольшую значимость атмосферной влаги в установлении теплового баланса Земли. На рис. 7б показаны рассчитанные спектры для системы кластеров чистой воды, систем с



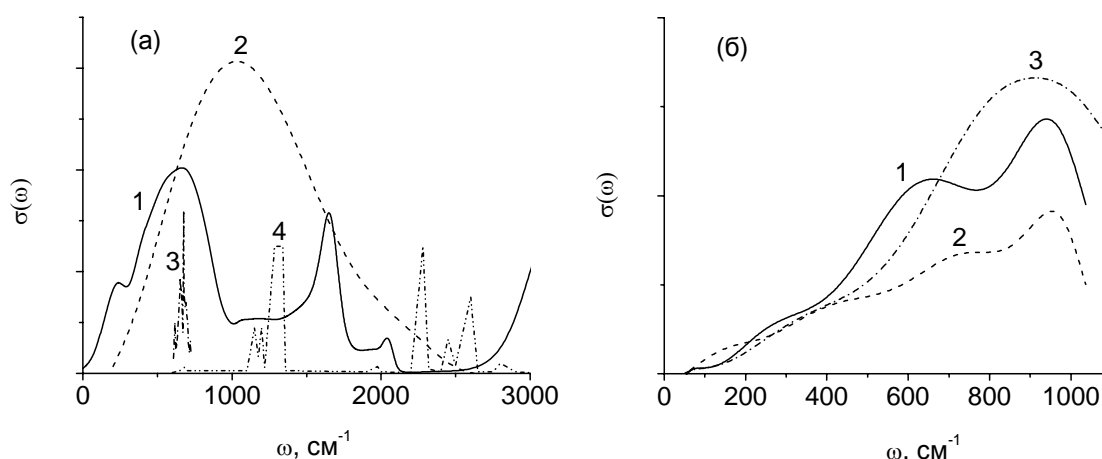


Рис. 7. ИК-спектры поглощения: (а): 1 – экспериментальный спектр для жидкой воды, 2 – спектр теплового излучения Земли при  $T = 280$  К, 3, 4 – экспериментальные спектры для газообразных  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$ ; (б): 1 – система  $(\text{H}_2\text{O})_n$ , 2 –  $(\text{CO}_2)_i(\text{H}_2\text{O})_{10}$ , 3 –  $(\text{N}_2\text{O})_i(\text{H}_2\text{O})_{10}$ .

молекулами  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$ . Интегральная интенсивность поглощения ИК-излучения системой  $(\text{CO}_2)_i(\text{H}_2\text{O})_{10}$  уменьшается, а для системы  $(\text{N}_2\text{O})_i(\text{H}_2\text{O})_{10}$ , напротив, незначительно увеличивается по отношению к соответствующей характеристике системы водных кластеров.

Коэффициент поглощения ИК-излучения  $\alpha$  в большей степени определяется массой  $m_{mix}$  поглощаемой молекулы, т.е. чувствителен к тому, насколько сильно молекула примеси «тормозит» молекулы воды. Вследствие того, что  $m_{\text{CO}_2} > m_{\text{CO}}$  и  $m_{\text{N}_2\text{O}} > m_{\text{NO}}$ , поглощение ИК-излучения системами, содержащими трехатомные молекулы ( $\text{CO}_2$  или  $\text{N}_2\text{O}$ ), идет более интенсивно, чем в случае систем, содержащих двухатомные молекулы ( $\text{CO}$  или  $\text{NO}$ ) (рис. 8). Пики максимальной интенсивности оказываются смещенными в область высоких частот для систем, где в качестве примеси выступают трехатомные молекулы:  $\omega_1 = 847 \text{ см}^{-1}$  (система с молекулами  $\text{CO}$ ),  $\omega_2 = 910 \text{ см}^{-1}$  (система с молекулами  $\text{CO}_2$ ) и  $\omega_1 = 910 \text{ см}^{-1}$  (система с молекулами  $\text{NO}$ ),  $\omega_2 = 973 \text{ см}^{-1}$  (система с молекулами  $\text{N}_2\text{O}$ ).

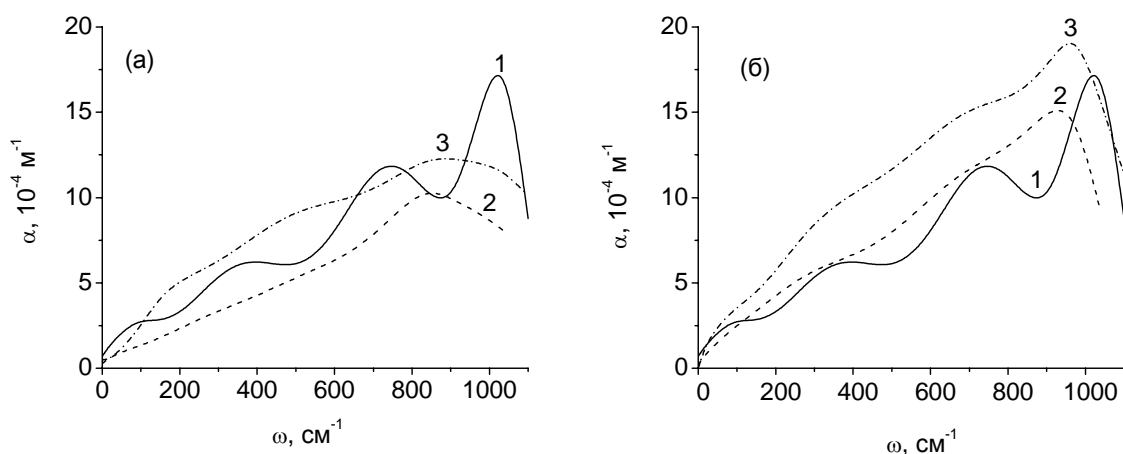


Рис. 8. Коэффициент поглощения ИК-излучения дисперсных систем: (а) – 1 –  $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ , 2 –  $(\text{CO})_i(\text{H}_2\text{O})_{20}$ , 3 –  $(\text{CO}_2)_i(\text{H}_2\text{O})_{10}$ ; (б) – 1 –  $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ , 2 –  $(\text{NO})_i(\text{H}_2\text{O})_{20}$ , 3 –  $(\text{N}_2\text{O})_i(\text{H}_2\text{O})_{10}$ .

Кластеры воды, в том числе присоединившие молекулы примеси, способны переизлучать падающее ИК-излучение. На рис. 9 показаны мощности рассеяния кластерами ИК-излучения при переходе от систем, абсорбировавших двухатомные молекулы, к системам, поглотившим трехатомные молекулы.

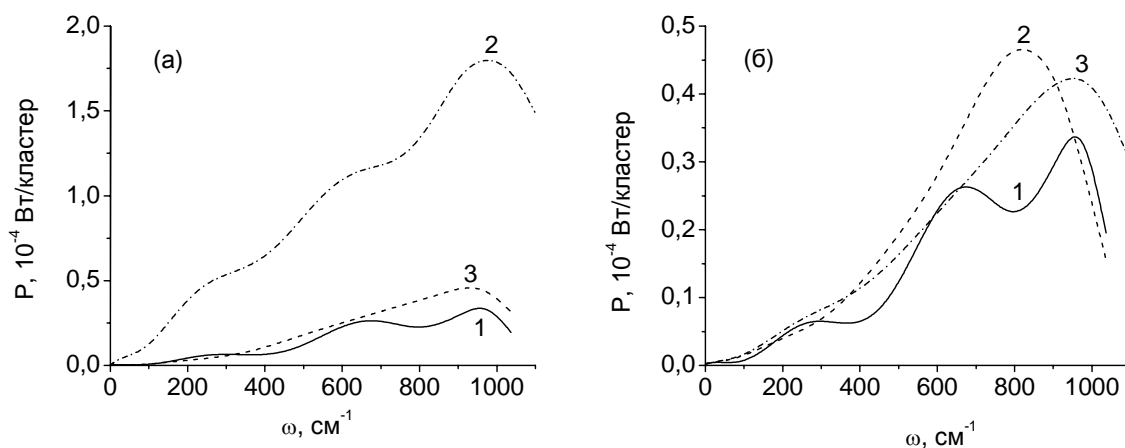


Рис. 9. Мощность рассеяния ИК-излучения для систем кластеров: (а) – 1 –  $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ , 2 –  $(\text{CO})_i(\text{H}_2\text{O})_{20}$ , 3 –  $(\text{CO}_2)_i(\text{H}_2\text{O})_{10}$ ; (б) – 1 –  $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ , 2 –  $(\text{NO})_i(\text{H}_2\text{O})_{20}$ , 3 –  $(\text{N}_2\text{O})_i(\text{H}_2\text{O})_{10}$ .

Рассеяние запасенной энергии быстрее происходит в системе, содержащей трехатомную молекулу диоксида углерода (рис. 9а). При этом спектр из уни-модального становится полимодальным, содержащим три пика. А для систем с азотсодержащими молекулами (рис. 9б), наоборот, скорость рассеяния энергии несколько снижается при переходе от двухатомной молекулы NO к трехатомной N<sub>2</sub>O. Главный пик оказывается смещенным в область высоких частот. Во всех случаях величина Р гетерокластеров возрастает по отношению к мощности рассеяния кластеров чистой воды. Спектры испускания  $P(\omega)$  определяются состоянием молекул воды в кластерах. При разбавлении кластеров неполярными молекулами (CO<sub>2</sub>) молекулы H<sub>2</sub>O получают большую свободу для вибраций и поэтому интенсивность спектра  $P(\omega)$  существенно возрастает.

### **Заключение**

Разработанная методика определения статистических весов кластеров, позволяет вычислять спектрометрические свойства различных кластерных систем. В компьютерной модели была получена информация о параметрах резонансного воздействия на дисперсную водную среду с высоким содержанием окислов углерода и азота. Активны к абсорбции маленькие кластеры воды, характерный размер которых не превышает нескольких нанометров. Когда из кластера образуется капля (макроскопическое образование), благодаря поверхностному натяжению ее поглощающая способность резко уменьшается. Частотные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости и коэффициента поглощения определяют резонансную частоту поглощения ультрадисперсной водной среды. Для диоксида углерода она находится в полосе 810–910 см<sup>-1</sup>, а для закиси азота – 910–973 см<sup>-1</sup>.

Кластеризация парниковых газов оказывает влияние на энергетический баланс атмосферы Земли. В области частот, не превышающих 1000 см<sup>-1</sup>, тепловое излучение Земли наиболее эффективно поглощается дисперсной системой, состоящей из кластеров, образованных полярными молекулами (H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O, CO, NO). Абсорбция кластерами воды неполярных молекул CO<sub>2</sub> приводит к уменьшению интенсивности поглощения ИК-излучения. Системы кла-

стеров не только избирательно рассеивают и поглощают падающее на них электромагнитное излучение, но также с большой степенью избирательности отражают это излучение. Коэффициент отражения ИК-излучения гетерокластерами сильно зависит от их химического состава. В сущности, атмосферная влага играет роль абсорбента, очищающего атмосферу Земли от газообразных примесей, неблагоприятно воздействующих на биосферу. Результаты совместного изучения отражения, поглощения и рассеяния (переизлучения) электромагнитных волн ультрадисперсными водными системами указывают на необходимость учета эффекта абсорбции кластерами воды других парниковых газов при интерпретации ИК-спектров.

#### МАТЕРИАЛЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

*Статьи, опубликованные в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных экспертным советом по физике ВАК:*

1. А.Е. Галашев, О.Р. Рахманова, В.Н. Чуканов. Поглощение и рассеяние инфракрасного излучения атмосферными кластерами воды. // Журнал физической химии. 2005. Т. 79. № 9. С. 1644–1648.
2. А.Е. Галашев, О.Р. Рахманова, В.Н. Чуканов. Компьютерное моделирование абсорбции молекул  $\text{CO}_2$  кластером воды. 1. Устойчивость. // Коллоидный журнал. 2005. Т. 67. № 3. С. 308–314.
3. А.Е. Галашев, О.Р. Рахманова, В.Н. Чуканов. Компьютерное моделирование абсорбции молекул  $\text{CO}_2$  кластером воды. 2. Микроструктура. // Коллоидный журнал. 2005. Т. 67. № 3. С. 315–321.
4. А.Е. Галашев, О.Р. Рахманова, В.Н. Чуканов. Компьютерное моделирование абсорбции молекул  $\text{CO}_2$  кластером воды. 3. Динамические и диэлектрические свойства. // Коллоидный журнал. 2005. Т. 67. № 3. С. 322–327.
5. А.Н. Новрузов, В.Н. Чуканов, О.Р. Рахманова, А.Е. Галашев. Компьютерное изучение поглощения инфракрасного излучения системами молекулярных

кластеров. // Теплофизика высоких температур. 2006. Т. 44. № 6. С. 935–942.

6. А.А. Галашева, О.Р. Рахманова, А.Н. Новрузов, А.Е. Галашев. Спектральные эффекты кластеризации парниковых газов. Компьютерный эксперимент. // Коллоидный журнал. 2007. Т. 69. № 1. С. 62–71.
7. О.А. Новрузова, А.Н. Новрузов, О.Р. Рахманова, А.Е. Галашев. Молекулярно-динамический расчет спектров поглощения ИК-излучения молекулярными кластерами. // Химическая физика. 2007. Т. 26. № 7. С. 74–79.

*Другие публикации:*

8. О.А. Галашева, О.Р. Рахманова, А.Н. Новрузов, А.Е. Галашев. Кластеризация атмосферных парниковых газов. Климатический эффект. // Экологическая химия. 2006. Т. 15. № 2. С. 75–81.
9. A.Y. Galashev, O.R. Rakhmanova, O.A. Galasheva, A.N. Novruzov. Molecular dynamics study of the greenhouse gases clusterization. // Phase Transitions. 2006. V. 79. N. 11. P. 911–920.
10. А.Е. Галашев, О.Р. Рахманова. Компьютерное изучение абсорбции монооксида углерода ультрадисперсными водными системами. Спектры испускания. // Журнал общей химии. 2008. Т. 78. № 7. С. 1062–1068.

Подписано в печать 25 августа 2009 г. Формат 60<sup>x</sup> 84/16

Печать офсетная. Бумага офсетная.

Гарнитура Times New Roman

Усл. п. л. 1,5. Тираж 100 экз. Заказ №

Отпечатано в ИПЦ «Издательство УрГУ»

620083, Екатеринбург, Тургенева, 4.



